



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 17 089 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**B 81 C 1/00**  
C 09 D 183/04

⑲ Aktenzeichen: 102 17 089.4  
⑳ Anmeldetag: 17. 4. 2002  
㉑ Offenlegungstag: 30. 10. 2003

⑦① Anmelder:  
Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,  
66123 Saarbrücken, DE

⑦④ Vertreter:  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803  
München

⑦② Erfinder:  
Gier, Andreas, 49326 Melle, DE; Mennig, Martin,  
66287 Quierschied, DE; Oliveira, Peter W., 66111  
Saarbrücken, DE; Schmidt, Helmut, 66130  
Saarbrücken, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Transfervverfahren zur Herstellung mikrostrukturierter Substrate

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Mikrostruktur versehenen Substrats über ein Transfervverfahren beschrieben, bei dem man eine Prägevorrichtung in eine Beschichtungszusammensetzung eindrückt, die Prägevorrichtung aus der Beschichtungszusammensetzung entfernt, wobei die Beschichtungszusammensetzung in den vertieften Stellen der Prägevorrichtung verbleibt, die Prägevorrichtung auf das Substrat aufdrückt, die mit der Prägevorrichtung auf das Substrat übertragene Beschichtungszusammensetzung härtet und die Prägevorrichtung entfernt, wobei die Beschichtungszusammensetzung ein organisch modifiziertes anorganisches Polykondensat oder dessen Vorstufen und nanoskalige anorganische Feststoffteilchen umfasst. Die nach diesem Verfahren erhältlichen, mit einer Mikrostruktur versehenen Substrate eignen sich insbesondere für optische oder mikromechanische Anwendungen.

**DE 102 17 089 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Mikrostruktur versehenen Substrats über ein Transferprägeverfahren, die auf diese Weise herstellbaren mikrostrukturierten Substrate und deren Verwendung.

[0002] Bei vielen Anwendungen werden Mikrostrukturen auf einem Substrat bzw. Träger eingesetzt. Die Struktur oder das Muster umfassen dabei erhabene Stellen aus einem auf dem Substrat befindlichen Strukturmaterial und tiefer gelegene Stellen. Idealerweise sind die tiefer gelegenen Stellen frei von Strukturmaterial, d. h. die tiefer gelegenen Stellen werden durch das Substrat selbst gebildet. Viele Herstellungsverfahren bedingen aber, dass sich auch auf den tiefer gelegenen Stellen Strukturmaterial mit einer gewissen Schichtdicke befindet. Dies wird im folgenden mit Restschichtdicke bezeichnet.

[0003] Von Bedeutung ist bei diesen Mikrostrukturen naturgemäß die erzielbare Auflösung, wobei einige Anwendungen Strukturgeometrien mit Abmessungen (Dimensionen) unter 1 µm erfordern. Die Flankensteilheit bezeichnet den Winkel zwischen den erhabenen Stellen und den tiefer gelegenen Stellen. Bei Strukturen mit Dimensionen im µm- bis nm-Bereich für optische Anwendungen bestehen sehr hohe Anforderungen an die Abformtreue. Für optische µm- oder nm-Strukturen ist daher ein "Near-net Shaping" mit definierter Flankensteilheit erforderlich.

[0004] Für spezielle optische Anwendungen, z. B. im Bereich planarer Lichtwellenleiter, benötigt man optische Mikrostrukturen mit Dimensionen im unteren µm-Bereich oder sogar im Größenbereich von 150 nm oder darunter, die sich durch sehr steile Flanken auszeichnen und von denen weiter gefordert wird, dass nur geringe Restschichtdicken verbleiben. Zwischen den erhabenen Strukturen soll also kein oder möglichst wenig optisches Material auf dem Träger verbleiben. Hierzu wendet man im Stand der Technik lithographische Verfahren in Verbindung mit der Ätztechnik an. Diese Methoden sind jedoch aufgrund der zahlreichen Verfahrensschritte, wie Auftragen eines Resistmaterials, Photostrukturierung, Entwicklung, Ätzen und Entfernen des Resists, sehr kostspielig.

[0005] Zur Erzeugung von optischen Strukturen mit steilen Flanken werden auch Prägeverfahren eingesetzt. Diese sind jedoch grundsätzlich nicht dazu geeignet, solche Mikrostrukturen mit geringer Restschichtdicke zu erzeugen. Direkt-Transfer-Verfahren, z. B. der Tampondruck, eignen sich zwar zur Erzeugung von Strukturen mit geringer Restschichtdicke, die erreichbare Auflösung ist aber begrenzt, so dass nur Strukturen mit Dimensionen über 50 µm gebildet werden können.

[0006] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Mikrostrukturen ohne Einsatz aufwändiger und kostspieliger lithographischer Verfahren herzustellen und dennoch Strukturen mit steilen Flanken, geringer Restschichtdicke und hoher Auflösung, insbesondere mit Dimensionen im unteren µm-Bereich und sogar im unteren nm-Bereich, zu erhalten.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein Transferverfahren zur Herstellung eines mit einer Mikrostruktur versehenen Substrats, bei dem man eine Prägevorrichtung, bevorzugt einen Stempel, in eine Beschichtungszusammensetzung eindrückt, die Prägevorrichtung aus der Beschichtungszusammensetzung entfernt, wobei Beschichtungszusammensetzung in den vertieften Stellen der Prägevorrichtung verbleibt, die Prägevorrichtung auf das Substrat aufdrückt, die mit der Prägevorrichtung auf das Substrat übertragene Beschichtungszusammensetzung härtet und dann

die Prägevorrichtung entfernt, wobei die Beschichtungszusammensetzung ein organisch modifiziertes anorganisches Polykondensat oder dessen Vorstufen und nanoskalige anorganische Feststoffteilchen umfasst.

[0008] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ohne Einsatz von aufwändigen photolithographischen Verfahren eine formgetreue Abformung mit sehr hoher Genauigkeit und Flankensteilheit im Mikrostrukturbereich möglich. Es können sogar Strukturen mit Abmessungen deutlich unter 200 nm erhalten werden. Insbesondere wird es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, ohne photolithographische Verfahren Strukturen mit äußerst geringen Restschichtdicken (auf den nicht erhabenen Stellen) herzustellen. So können z. B. Mikro- bzw. Nanostrukturen (z. B. mit Schichtdicken von etwa 450 nm an den erhabenen Stellen) mit Restschichtdicken unter 30 nm erhalten werden.

[0009] Die erfindungsgemäß verwendete Beschichtungszusammensetzung umfasst ein organisch modifiziertes anorganisches Polykondensat oder dessen Vorstufen und nanoskalige anorganische Feststoffteilchen. Dabei handelt es sich um Beschichtungszusammensetzungen, die nach der Härtung eine Matrix aus einem organisch modifizierten anorganischen Polykondensat mit darin enthaltenen nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen ergeben (Nanomer-Komposit).

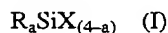
[0010] Die organisch modifizierten anorganischen Polykondensate oder deren Vorstufen umfassen vorzugsweise Polyorganosiloxane oder deren Vorstufen. Noch mehr bevorzugt sind organisch modifizierte anorganische Polykondensate oder Vorstufen davon, die organische Reste mit funktionellen Gruppen enthalten, über die eine Vernetzung möglich ist. Beschichtungszusammensetzungen auf Basis organisch modifizierter anorganischer Polykondensate sind z. B. in DE 196 13 645, WO 92/21729 und WO 98/51747 beschrieben, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird. Die Bestandteile dieser Beschichtungszusammensetzungen werden im folgenden im einzelnen erläutert.

[0011] Die Herstellung der organisch modifizierten anorganischen Polykondensate oder deren Vorstufen erfolgt vorzugsweise durch Hydrolyse und Kondensation von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen nach dem Sol-Gel-Verfahren. Unter Vorstufen werden dabei insbesondere Vorhydrolysat und/oder Vorkondensat der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen mit geringerem Kondensationsgrad verstanden. Beim Sol-Gel-Verfahren werden die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls durch Erwärmen oder saure oder basische Katalyse, hydrolysiert und teilweise kondensiert. Es können stöchiometrische Wassermengen, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Das sich bildende Sol kann durch geeignete Parameter, z. B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, auf die für die Beschichtungszusammensetzung gewünschte Viskosität eingestellt werden. Weitere Einzelheiten des Sol-Gel-Verfahrens sind z. B. bei C. J. Brinker, G. W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) beschrieben.

[0012] Bei den hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich um Verbindungen mit hydrolysierbaren Gruppen, wobei zumindest ein Teil, z. B. mindestens 10 Mol-%, dieser Verbindungen auch nicht hydrolysierbare Gruppen umfasst. Bevorzugt enthalten mindestens 50 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 100 Mol-% der eingesetzten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe.

[0013] Als hydrolysierbare Ausgangsverbindungen, die mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe aufweisen,

werden bevorzugt hydrolysierbare Organosilane oder Oligomere davon eingesetzt. Eine bevorzugte Beschichtungszusammensetzung umfasst demnach bevorzugt ein z. B. nach dem Sol-Gel-Verfahren erhältliches Polykondensat oder Vorstufen davon auf Basis von einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxygruppen bedeuten und a den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder einem davon abgeleiteten Oligomer. Der Wert a ist bevorzugt 1.

[0014] In der allgemeinen Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen X, die gleich oder voneinander verschieden sein können, beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise  $C_{1-6}$  Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise  $C_{6-10}$ -Aryloxy, wie z. B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise  $C_{1-6}$ -Acyloxy, wie z. B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise  $C_{2-7}$ -Alkylcarbonyl, wie z. B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

[0015] Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R mit einer funktionellen Gruppe, über die eine Vernetzung möglich ist, oder um nicht hydrolysierbare Reste R ohne eine solche funktionelle Gruppe handeln.

[0016] Der nicht hydrolysierbare Rest R ohne funktionelle Gruppe ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise  $C_{1-8}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Aryl (vorzugsweise  $C_{6-10}$ -Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl) sowie entsprechende Alkylaryle und Arylalkyle. Die Reste R und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z. B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

[0017] Der nicht hydrolysierbare Rest R mit einer funktionellen Gruppe, über die eine Vernetzung möglich ist, kann z. B. als funktionelle Gruppe eine Epoxid- (z. B. Glycidyl- oder Glycidyloxy-), Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, gegebenenfalls substituierte Anilino-, Amid-, Carboxy-, Alkenyl-, Alkynyl-, Acryl-, Acryloxy-, Methacryl-, Methacryloxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Isocyanato-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Säureanhydrid- und Phosphorsäuregruppe umfassen. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die Brückengruppen enthalten vorzugsweise 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Beispiele für nicht hydrolysierbare Reste R mit Alkenyl- oder Alkynylgruppe sind  $C_{2-6}$ -Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl und  $C_{2-6}$ -Alkynyl, wie z. B. Acetylenyl und Propargyl.

[0018] Die genannten zweiwertigen Brückengruppen und gegebenenfalls vorliegende Substituenten, wie bei den Alkylaminogruppen, leiten sich z. B. von den oben genannten einwertigen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Natürlich kann der Rest R auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

[0019] Bevorzugte Beispiele für nicht hydrolysierbare Re-

ste R mit funktionellen Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist, sind ein Glycidyl- oder ein Glycidyloxy- ( $C_{1-20}$ )-alkylen-Rest, wie  $\beta$ -Glycidyloxyethyl,  $\gamma$ -Glycidyloxypropyl,  $\delta$ -Glycidyloxybutyl,  $\epsilon$ -Glycidyloxypropyl,  $\omega$ -Glycidyloxyhexyl, und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl, ein (Meth)acryloxy- ( $C_{1-6}$ -alkylen-Rest, z. B. (Meth)acryloxymethyl, (Meth)acryloxyethyl, (Meth)acryloxypropyl oder (Meth)acryloxybutyl, und ein 3-Isocyanatopropylrest. Besonders bevorzugte Reste sind  $\gamma$ -Glycidyloxypropyl und (Meth)acryloxypropyl. ((Meth)acryl steht für Methacryl oder Acryl).

[0020] Konkrete Beispiele für entsprechende Silane sind  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS),  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTEs), 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropyldimethylchlorsilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTS), 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2'-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan, Hydroxymethyltriethoxysilan, Bis-(hydroxyethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Hydroxyethyl-N-methylaminopropyltriethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropyltriethoxysilan und 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare hydrolysierbare Silane können z. B. auch der EP-A-195493 entnommen werden. Erfindungsgemäß besonders geeignete Silane mit funktioneller Gruppe sind  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS),  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTEs), 3-(Meth)acryloxypropyltriethoxysilan und 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan.

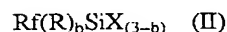
[0021] Bei den obengenannten funktionellen Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist, handelt es sich insbesondere um polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppen, wobei unter Polymerisationsreaktionen auch Polyadditionsreaktionen verstanden werden. Sofern eingesetzt, werden die funktionellen Gruppen bevorzugt so ausgewählt, dass über gegebenenfalls katalysierte Polymerisations- und/oder -kondensationsreaktionen eine organische Vernetzung ausgeführt werden kann.

[0022] Es können funktionelle Gruppe gewählt werden, die mit sich selbst die vorstehend genannten Reaktionen ausführen können. Beispiele für solche funktionellen Gruppen sind Epoxy-haltige Gruppen und reaktionsfähige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (insbesondere Doppelbindungen). Weiterhin kann es sich um funktionelle Gruppe handeln, die mit anderen funktionellen Gruppen entsprechende Reaktionen eingehen können (sogenannte korrespondierende funktionelle Gruppen). Es werden dann hydrolysierbare Ausgangsverbindungen eingesetzt, die beide funktionelle Gruppen enthalten oder Mischungen, die die jeweiligen korrespondierenden funktionellen Gruppen enthalten. Ist im Polykondensat oder in der Vorstufe davon nur eine funktionelle Gruppe enthalten, kann die korrespondierende funktionelle Gruppe in einem dann gegebenenfalls einzusetzenden Vernetzungsmittel (Spacer) vorhanden sein. Beispiele für korrespondierende funktionelle Gruppenpaare sind Vinyl/SH, Epoxid/Amin, Epoxid/Alkohol, Epoxid/Carbonsäurederivate, Methacryloxy/Amin, Allyl/Amin, Amin/Carbonsäure, Amin/Isocyanat, Isocyanat/Alkohol oder Isocyanat/Phenol. Bei Verwendung von Isocyanaten werden diese bevorzugt in Form der blockierten Isocyanate verwendet.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform werden organisch modifizierte anorganische Polykondensate oder Vorstufen davon auf Basis von hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen eingesetzt, bei denen zumindest ein Teil der eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen die vorstehend erläuterten hydrolysierbaren Verbindungen mit mindestens einen nicht hydrolysierbaren Rest mit einer funktionellen

Gruppe, über die eine Vernetzung möglich ist, sind. Bevorzugt enthalten mindestens 50 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Mol-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 97 Mol-% oder 100 Mol-% der eingesetzten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen mindestens einen nicht hydrolysierbaren Rest mit einer funktionellen Gruppe, über die eine Vernetzung möglich ist.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform werden organisch modifizierte anorganische Polykondensate oder Vorstufen davon verwendet, die zumindest teilweise organische Reste aufweisen, welche mit Fluor substituiert sind. Derartige Silane werden in der WO 92/21729 detailliert beschrieben. Hierfür können vorzugsweise hydrolysierbare Silanverbindungen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, die die allgemeine Formel



aufweisen, worin X und R wie in Formel (I) definiert sind. Rf eine nicht hydrolysierbare Gruppe ist, die 1 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die vorzugsweise durch mindestens zwei Atome, vorzugsweise eine Ethylengruppe, von Si getrennt sind, und b 0, 1 oder 2 ist. R ist insbesondere ein Rest ohne funktionelle Gruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl oder Ethyl. Vorzugsweise enthalten die Gruppen Rf 3 bis 25 und insbesondere 3 bis 18 Fluoratome, die an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind. Rf ist vorzugsweise eine fluorierte Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen und Beispiele sind  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{n-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

[0025] Beispiele für einsetzbare Fluorsilane sind  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiZ}_3$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiZ}_3$ ,  $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiZ}_3$ ,  $\text{n-C}_{10}\text{F}_{21}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiZ}_3$  mit (Z =  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  oder Cl);  $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$  und  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}(\text{CH}_3)_2$ .

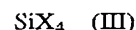
[0026] Bevorzugt beträgt der Anteil an Fluor-haltigen Komponenten, insbesondere an den genannten fluorierten Silanen, 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtfeststoffgewicht der eingesetzten Beschichtungszusammensetzung. Vorzugsweise werden diese Fluorsilane bei Verwendung starrer Stempel eingesetzt, insbesondere solcher aus Glas oder Kieselglas, da bei diesen Stempeln die Entformung durch die Fluorsilane unterstützt wird. Bei flexiblen Stempeln erfolgt die Entformung auch ohne Fluorsilane in zufriedenstellender Weise.

[0027] Unter den zur Herstellung der organisch modifizierten anorganischen Polykondensate oder deren Vorstufen verwendeten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen können gegebenenfalls auch Verbindungen ohne nicht hydrolysierbare Gruppen verwendet werden. Dabei handelt es sich insbesondere um Verbindungen von glas- oder keramikbildenden Elementen, insbesondere Verbindungen mindestens eines Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und/oder den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise handelt es sich um hydrolysierbare Verbindungen von Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, V oder Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti oder Zr, oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Elemente. Hierzu sei angemerkt, dass selbstverständlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden können, insbesondere solche von

Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z. B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems (z. B. Mn, Cr, Fe und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthaniden können verwendet werden. Vorzugsweise machen diese hydrolysierbare Verbindungen ohne nicht hydrolysierbare Gruppe aber nicht mehr als 40 und insbesondere nicht mehr als 20 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus. Bei Einsatz hochreaktiver hydrolysierbarer Verbindungen (z. B. Aluminiumverbindungen) empfiehlt sich die Verwendung von Komplexbildnern, die eine spontane Ausfällung der entsprechenden Hydrolysate nach Zugabe von Wasser verhindern. In der WO 92/21729 sind geeignete Komplexbildner genannt, die bei reaktiven hydrolysierbaren Verbindungen eingesetzt werden können.

[0028] Diese Verbindungen weisen insbesondere die allgemeine Formel  $\text{MX}_n$  auf, worin M das vorstehend definierte Element ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und n der Wertigkeit des Elements entspricht und meist 3 oder 4 ist. Bevorzugt werden Alkoxide von Si, Zr und Ti verwendet. Beschichtungszusammensetzungen auf Basis hydrolysierbarer Verbindungen mit nicht hydrolysierbaren Gruppen und hydrolysierbaren Verbindungen ohne nicht hydrolysierbaren Gruppen sind z. B. in WO 95/31413 (DE 44 17 405) beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

[0029] Als zusätzliche Verbindungen ohne nicht hydrolysierbare Gruppen eignen sich insbesondere hydrolysierbare Silane, die z. B. die Formel



aufweisen, wobei X wie in Formel (I) definiert ist. Konkrete Beispiele sind  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{O-n- oder i-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$ . Von diesen Silanen sind insbesondere Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan bevorzugt.

[0030] Beispiele für einsetzbare hydrolysierbare Verbindungen von anderen Elementen M sind  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ , sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen, wie z. B.  $\beta$ -Diketon- und (Meth)acrylreste,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ .

[0031] Die Beschichtungszusammensetzung enthält ferner nanoskalige anorganische Feststoffteilchen. Die zusammen mit den organisch modifizierten anorganischen Polykondensaten gebildeten anorganisch-organischen Nanokomposite können durch einfaches Mischen der aus den hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen erhaltenen organisch modifizierten anorganischen Polykondensate oder deren Vorstufen mit den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen erhalten werden. Die Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen können aber auch in Anwesenheit der Feststoffteilchen erfolgen.

[0032] Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können aus beliebigen anorganischen Materialien bestehen, insbesondere bestehen sie jedoch aus Metallen oder Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$ ; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z. B.  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), Seleniden (z. B.

GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z. B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI<sub>2</sub> und PbI<sub>2</sub>; Carbiden wie CdC<sub>2</sub> oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Phosphiden wie GaP, InP, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> und Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z. B. Metall-Zinn-Oxiden, wie Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid (ATO), fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO), Zn-dotiertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Leuchtpigmenten mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxiden mit Perowskitstruktur wie BaTiO<sub>3</sub> und PbTiO<sub>3</sub>). Es kann eine Art von nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen oder eine Mischung verschiedener nanoskaliger anorganischer Feststoffteilchen eingesetzt werden.

[0033] Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen handelt es sich bevorzugt um ein Oxid oder Oxidhydrat von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Si, Al, B, Ti und Zr. Besonders bevorzugt werden Oxide bzw. Oxidhydrate eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen sind SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ITO, ATO, AlOOH, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, wobei SiO<sub>2</sub> besonders bevorzugt ist.

[0034] Die Herstellung dieser nanoskaligen Teilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z. B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Kolloidtechniken, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Keim- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und Emulsionsverfahren. Die Herstellung der nanoskaligen Teilchen kann auch in situ in Anwesenheit des noch flüssigen Matrixmaterials (oder Teilen davon) erfolgen, beispielsweise unter Verwendung von Sol-Gel-Prozessen. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Diese sind auch im Handel erhältlich, z. B. Kieselsole, wie die Levasile®, Kieselsole der Bayer AG, oder pyrogene Kieselsäuren, z. B. die Aerosil-Produkte von Degussa.

[0035] Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen besitzen im allgemeinen eine Teilchengröße (Volumenmittel) im Bereich von 1 bis 200 nm oder 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, es wird jedoch vorzugsweise in Form eines, insbesondere sauer oder alkalisch, stabilisierten Sols verwendet.

[0036] Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können in einer Menge von 1 bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Festkomponenten der Beschichtungszusammensetzung, eingesetzt werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen im Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 oder 5 bis 15 Gew.-%. Durch einen relativ hohen Anteil, z. B. bis zu 20 Gew.-%, kann der anorganische Charakter der Mikrostruktur, z. B. im Hinblick auf einen geringen Ausdehnungskoeffizienten oder eine hohe Härte, erhöht werden.

[0037] Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen handelt es sich vorzugsweise um mit organischen Oberflächengruppen modifizierte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen. Durch die Oberflächenmodifizierung kann das Viskositätsverhalten der Beschichtungszusammensetzung bezüglich der Aufnahme in den bzw. der Abgabe von der Prägevorrichtung, insbesondere vom Stempel in vorteilhafter Weise verändert werden.

[0038] Bei der Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen Feststoffteilchen handelt es sich um ein bekanntes Verfahren, wie es von der Anmelderin z. B. in WO 93/21127 (DE 42 12 633) oder WO 96/31572 beschrieben wurde. Vorzugsweise werden hierbei nanoskalige anorganische Feststoffteilchen eingesetzt, die mit funktionellen organischen Oberflächengruppen versehen sind. Bei den funktionellen

Oberflächengruppen kann es sich um beliebige, dem Fachmann bekannte Gruppen handeln. Es sei hierbei auf die vorstehend genannten funktionellen Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist, hingewiesen, die z. B. mit den funktionellen Gruppen des Polykondensats bzw. dessen Vorstufen reagieren können, um so eine weitergehende Vernetzung zu bewirken. Entsprechende Nanopartikel und ihre Herstellung sind neben den oben genannten Dokumenten z. B. auch in der WO 98/51747 (DE 197 46 885) beschrieben. Auf alle diese Dokumente wird bezüglich der anorganischen Feststoffteilchen und ihrer Oberflächenmodifizierung Bezug genommen.

[0039] Die Herstellung der oberflächenmodifizierten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen nanoskaligen Feststoffteilchen unter Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen, die über entsprechende funktionelle Gruppierungen verfügen. Diese beiden Wege werden in obengenannten Patentanmeldungen näher erläutert.

[0040] Zur Oberflächenmodifizierung werden niedermolekulare organische Verbindungen oder niedermolekulare hydrolysierbare Silane mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe verwendet, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügen, die mit an der Oberfläche der Feststoffteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken kann. Es eignen sich insbesondere Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das nicht höher als 500, vorzugsweise nicht höher als 350 und insbesondere nicht höher als 200 ist. Derartige Verbindungen sind vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssig und weisen vorzugsweise nicht mehr als insgesamt 25, insbesondere nicht mehr als insgesamt 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome auf. Die funktionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen, richten sich in erster Linie nach den Oberflächengruppen der Feststoffteilchen und der gewünschten Wechselwirkung mit dem verwendeten Polykondensat.

[0041] So kann z. B. zwischen den funktionellen Gruppen der oberflächenmodifizierenden Verbindung und den Oberflächengruppen der Partikel eine Säure/Base-Reaktion nach Brönsted oder Lewis stattfinden (einschließlich Komplexbildung und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Carbonsäuregruppen, (primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre) Aminogruppen und C-H-acide Gruppierungen. Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA, usw.).

[0042] Beispiele für bevorzugte Verbindungen, die zur Oberflächenmodifizierung verwendet werden, sind gesättigte oder ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vorzugsweise Monocarbonsäuren) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure) sowie deren Ester (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester) und Amide, z. B. Methylmethacrylat.

[0043] Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind quaternäre Ammoniumsalze der Formel NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>X<sup>-</sup>; worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gegebenenfalls voneinander verschiedene aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, wie z. B. Alkylgrup-



pen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, Butyl oder Hexyl), und  $X^-$  für ein anorganisches oder organisches Anion steht, z. B. Acetat,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oder  $I^-$ ; Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel  $R_{3-n}NH_n$ , worin  $n = 0, 1$  oder  $2$  und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen (z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, Butyl oder Hexyl) und Ethylenpolyamine (z. B. Ethylendiamin, Diethylentriamin etc.); Aminosäuren; Imine;  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure- $C_1$ - $C_4$ -alkylester; und Silane, wie z. B. die hydrolysierbaren Silane mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppen der obigen allgemeinen Formel (I), wobei solche mit einer funktionellen Gruppe am nicht hydrolysierbaren Rest zweckmäßig sind.

[0044] Für die in situ-Herstellung von nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen sei auf WO 98/51747 (DE 197 46 885) verwiesen.

[0045] Die Beschichtungszusammensetzung kann ferner ein polymerisierbares oder polykondensierbares organisches Monomer, Oligomer und/oder Prepolymer und/oder ein organisches Polymer umfassen. Bei den organischen Polymeren kann es sich um beliebige bekannte Kunststoffe handeln, z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinyl-Verbindungen wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und entsprechende Copolymere, z. B. Poly(ethylenvinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyarylate, Polycarbonate, Polyether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid und Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Epoxidharze und Fluorpolymere, z. B. Polytetrafluorethylen. Vorzugsweise handelt es sich um transparente Polymere. Insbesondere werden Polymere verwendet, die in dem eingesetzten Lösungsmittel wie einem Alkohol löslich sind, z. B. Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polyvinylbutyral.

[0046] Gegebenenfalls kann weiter ein polymerisierbares oder polykondensierbares Monomer, Oligomer oder Prepolymer, das bei einer thermisch oder photochemisch induzierten Polymerisation oder bei einer (gegebenenfalls Säure- oder Basen-katalysierten) Polykondensation eines der oben genannten Polymere ergibt, für die Beschichtungszusammensetzung verwendet werden. Die Oligomere und Prepolymere leiten sich von den entsprechenden Monomeren ab.

[0047] Spezielle Beispiele für polymerisierbare oder polykondensierbare Monomere sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylnitril, Styrol und Styrol-Derivate, Alkene (z. B. Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten), halogenierte Alkene (z. B. Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid), Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol und Mischungen davon. Auch mehrfach ungesättigte Monomere können vorhanden sein, z. B. Butadien und (Meth)acrylsäureester von Polyolen (z. B. Diolen).

[0048] Bevorzugt sind Acrylate oder Methacrylate, insbesondere Methylmethacrylat, ein Diol(meth)acrylat oder ein Dioldi(meth)acrylat, wie z. B. Hexandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Dodecandioldimethacrylat und Dodecandioldiacrylat.

[0049] Die Beschichtungszusammensetzung kann weiter gegebenenfalls Spacer enthalten. Unter Spacer werden organische Verbindungen verstanden, die bevorzugt mindestens

zwei funktionelle Gruppen enthalten, welche mit den Komponenten der Beschichtungszusammensetzung, insbesondere mit den funktionellen Gruppen des organisch modifizierten anorganischen Polykondensats oder dessen Vorstufe, über die eine Vernetzung möglich ist, oder den Oberflächengruppen der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen, eine Wechselwirkung eingehen können und dadurch z. B. eine Flexibilisierung der Schicht bewirken. Bei den Spacern handelt es sich z. B. um die im Stand der Technik bekannten Vernetzungsmittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen. Selbstverständlich sind die funktionellen Gruppen zweckmäßigerweise so zu wählen, dass darüber eine Vernetzung der Beschichtungszusammensetzung stattfinden kann.

[0050] Die Spacer weisen vorzugsweise mindestens 4  $CH_2$ -Gruppen vor der organofunktionellen Gruppe auf, gerechnet von der auf der Oberfläche anbindenden Gruppe; eine  $CH_2$  Gruppe kann auch durch eine -O-, -NH- oder -CONH-Gruppe ersetzt sein.

[0051] Organische Verbindungen, wie beispielsweise Phenole, können in die Beschichtungszusammensetzung als Spacer oder auch als Verbindungsbrücken eingeführt werden. Die zu diesem Zweck am häufigsten eingesetzten Verbindungen sind Bisphenol A, (4-Hydroxyphenyl)adamantan, Nexafluorbisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)perfluorpropan, 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren, 1,2-Bis-3-(hydroxyphenoxy)ethan, 4,4'-Hydroxy-octafluorbiphenyl und Tetraphenolethan.

[0052] Beispiele für im Falle von Beschichtungszusammensetzungen auf (Meth)acrylat-Basis als Spacer verwendbare Komponenten sind Bisphenol A-bisacrylat, Bisphenol A-bismethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldiacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butanedioldiacrylat und -dimethacrylat, 1,1,5,5-Tetrahydroperfluoropentyl-1,5-diacrylat und -dimethacrylat, Hexafluorbisphenol A-Diacrylat und -Dimethacrylat, Octafluorhexandioldi-1,6-diacrylat und -dimethacrylat, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetramethyldisiloxan.

[0053] Es können auch polare Spacer eingesetzt werden, worunter organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (Epoxy, (Meth)acryl, Mercapto, Vinyl, etc.) an den Moleküleenden verstanden werden, die aufgrund des Einbaus von aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen (wie Phenyl, Benzyl, etc.) und Heteroatomen (wie O, S, N, etc.) polare Eigenschaften besitzen und eine Wechselwirkung mit den Komponenten der Beschichtungszusammensetzung eingehen können. Für die vorliegende Erfindung sind Spacer mit Epoxy- oder (Meth)acrylgruppen bevorzugt.

[0054] Beispiele für die oben erwähnten polaren Spacer sind:

a) auf Epoxidbasis:

Poly(phenylglycidylether)-co-formaldehyd, Adipinsäure-bis-(3,4-epoxycyclohexylmethylester), 3-[Bis-(2, 3-epoxypropoxymethyl)methoxy]-1,2-propandiol, 4,4-Methylen-bis-(N,N-diglycidylanilin), Bisphenol A-diglycidylether, N,N-Bis-(2,3-epoxypropyl)-4-(2,3-epoxypropoxy)anilin, 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure(3,4-epoxycyclohexylmethylester), Glycerinpropoxylatriglycidylether, Hexahydrophthal-säuredigly-

cidylester, Isocyanursäuretris-(2,3-epoxypropyl)-ester, Poly(propylenglycol)-bis-(2,3-epoxypropylether), 4,4'-Bis(2,3-epoxypropoxy)biphenyl.

b) auf Acryl- und Methacryl-Basis:

Bisphenol A-dimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Triallyl 1,3,5-Benzotricarboxylat, 4,4'-Isopropylidendiphenoldimethacrylat, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-Triazin, 1,3-Diallylharnstoff, N,N'-Methylenbisacrylamid, N,N'-Ethylenbisacrylamid, N,N'-(1,2-Dihydroxyethylen)-bisacrylamid, (+)-N,N'-Diallyltartardiamid, Methacrylanhydrid, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Diethyldiallylmalonat, Ethylendiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butandiol dimethacrylat, 1,6-Hexandiol diacrylat, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol trimethacrylat, Allylmethacrylat, Diallylcarbonat, Diallylsuccinat, Diallylpyrocarbonat.

[0055] Die gegebenenfalls einsetzbaren rein organischen Matrixkomponenten der Beschichtungszusammensetzung, die die vorstehend beschriebenen polymerisierbaren oder polykondensierbaren Monomere, Oligomere, Prepolymere, Polymere oder Spacer umfassen, können in einer Menge von 0 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Mol-%, insbesondere 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die für das organisch modifizierte anorganische Polykondensat eingesetzten Ausgangsverbindungen, enthalten sein. Von den rein organischen Komponenten werden, falls verwendet, vorzugsweise die Spacer eingesetzt.

[0056] In der Beschichtungszusammensetzung können weitere Additive enthalten sein, die in der Technik üblicherweise je nach Zweck und gewünschten Eigenschaften zugegeben werden. Konkrete Beispiele sind Thixotropiermittel, Lösungsmittel, organische und anorganische Farbpigmente, auch im nanoskaligen Bereich, Metallkolloide, z. B. als Träger optischer Funktionen, Farbstoffe, UV-Absorber, Gleitmittel, Verlaufsmittel, Netzmittel, Haftvermittler und Starter.

[0057] Die Beschichtungszusammensetzung enthält zum Auftrag auf ein Substrat üblicherweise ein Lösungsmittel. Dabei handelt es sich um die üblichen, auf dem Gebiet der Beschichtung eingesetzten Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkyl ether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, und deren Gemische. Bevorzugt werden Alkohole verwendet. Es können auch hochsiedende Lösungsmittel, wie Triethylenglycol, Diethylen glycoldiethylether und Tetraethylenglycoldimethylether, verwendet werden.

[0058] Die Beschichtungszusammensetzung enthält vorzugsweise einen Starter, der zur thermisch oder photochemisch induzierten Vernetzung bei der Härtung dienen kann. Beispielsweise kann es sich dabei um einen thermisch aktivierbaren Radikalstarter, wie beispielsweise ein Peroxid oder eine Azo-Verbindung, handeln, der erst bei erhöhter Temperatur die thermische Polymerisation z. B. von (Meth)acryloxygruppen initiiert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die organische Vernetzung über aktinische Strahlung, z. B. UV- oder Laser-Licht oder Elektronenstrahlen, erfolgt. Beispielsweise erfolgt die Vernetzung von Doppelbindungen in der Regel unter UV-Bestrahlung.

[0059] Als Starter oder Vernetzungsinitiator kommen alle dem Fachmann bekannten Starter/Startsysteme in Frage, einschließlich radikalischer Photostarter, radikalischer Thermostarter, kationischer Photostarter, kationischer Thermostarter und beliebiger Kombinationen derselben.

[0060] Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Dihydroxyacetophenon und Dibenzosuberon.

[0061] Beispiele für radikalische Thermostarter sind u. a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insbesondere Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril zu nennen.

[0062] Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist Cyacure® UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

[0063] Diese Starter werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen eingesetzt, vorzugsweise 0,01–5 Gew.-%, insbesondere 0,1–3 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung. Selbstverständlich kann gegebenenfalls ganz auf den Starter verzichtet werden.

[0064] Die Beschichtungszusammensetzungen können so gewählt werden, dass undurchsichtige oder transparente, lichtleitende, elektrisch leitende, photoleitfähige oder isolierende Mikrostrukturen erhalten werden. Bevorzugt werden, insbesondere für optische Anwendungen, transparente Mikrostrukturen oder optische Mikrostrukturen hergestellt. Die Mikrostrukturen können auch gefärbt sein.

[0065] Bei dem Substrat, auf das die Mikrostruktur aufgebracht wird, kann es sich um jedes beliebige Substrat handeln. Beispiele für ein geeignetes Substrat sind Substrate aus Metall, Halbleiter, Glas, Keramik, Glaskeramik, Kunststoff oder anorganisch-organischen Kompositmaterialien. Als Beispiele für Metallsubstrate seien z. B. Kupfer, Aluminium, Messing, Eisen, Stahl und Zink genannt. Beispiele für Halbleiter sind Silicium, z. B. in Form von Wafern, und Indium-Zinn-Oxid-Schichten (ITO-Schichten) auf Glas. Als Glas können alle herkömmlichen Glasarten verwendet werden, z. B. Kieselglas, Borosilicatglas oder Kalknatronsilicatglas. Beispiele für Kunststoffsubstrate sind Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyacrylate, Polyethylenterephthalat. Insbesondere für optische oder optoelektronische Anwendungen eignen sich transparente Substrate, z. B. aus Glas oder Kunststoff.

[0066] Die Substrate können vorbehandelt werden, z. B. zur Reinigung oder durch eine Coronabehandlung. Insbesondere kann das Substrat auch mit einer Beschichtung versehen sein, z. B. einer Lackierung oder einer metallisierten Oberfläche. Es kann zweckmäßig sein und ist auch häufig bevorzugt, dass auf dem Substrat eine haftvermittelnde Schicht aufgebracht worden ist, z. B. ein gehärteter Lack. Die haftvermittelnde Schicht gewährleistet eine gute Benetzung der abzuschneidenden Beschichtungszusammensetzung. Der haftvermittelnde Film kann aus einem organischen Polymer als Lack gebildet werden. Hierfür können z. B. aromatische Polymere oder Copolymere, die Novolak-Harze, Styrol-Polymere und Copolymere, (Poly)hydroxy-

styrole umfassen, oder (Meth)acrylat-Polymere oder -Copolymere verwendet werden. Die Schichtdicke kann z. B. 400 bis 900 nm betragen. Zweckmäßige Beschichtungen sind Schichten aus Novolakharzen, die in der Halbleiterindustrie für die Strukturierung verwendet werden (sogenannte OCL-Schichten). Diese OCL-Schichten werden auf Halbleiter-substrate aufgebracht und mit Photoresistlacken überzogen. Mit diesen Systemen können die Halbleiter photolithographisch strukturiert werden.

[0067] Die Prägung der Mikrostruktur erfolgt über eine herkömmliche Prägevorrichtung. Dabei kann es sich z. B. um einen Stempel (Prägestempel) oder eine Walze handeln, wobei der Einsatz von Stempeln besonders bevorzugt ist. Es können übliche Walzen, z. B. aus Silikonkautschuk, verwendet werden. Als Stempel eignen sich alle herkömmliche Stempelvorrichtungen. Bei dem Stempel kann es sich z. B. um einen flexiblen oder vorzugsweise starren Stempel handeln. Transparente Prägevorrichtungen wie transparente Stempel sind eine bevorzugte Ausführungsform, insbesondere wenn eine photolytische Härtung erfolgen soll.

[0068] Auf der Prägevorrichtung wie einem Stempel befinden sich Vertiefungen, z. B. in Form von Mikrokanälen, die der auf das Substrat zu übertragenden Mikrostruktur entsprechen. Dabei kann es sich bei den Vertiefungen z. B. in einer geeigneten Ausführungsform um 30 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 200 nm, tiefe und breite Mikrokanäle handeln. In diesen Vertiefungen wird die Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat übertragen, wobei die Beschichtungszusammensetzung in den Vertiefungen die entsprechenden erhabenen Stellen auf dem Substrat bildet. Die Herstellung derartiger Prägevorrichtungen ist dem Fachmann bekannt und es kann jedes übliche Verfahren hierfür verwendet werden.

[0069] Der Stempel besteht vorzugsweise aus Silicon bzw. Silicongummi, Glas, Kieselglas, Silicium oder Nickel. Bei den Silicon(gummi)stempeln handelt es sich um flexible Stempel, während die anderen genannten Stempel starre Stempel sind. Stempel (und Walzen) aus Silicongummi bieten gute Entformbarkeit wegen der schlechten Benetzung der Beschichtungszusammensetzung am Stempel und der Flexibilität des Stempels. Bei hochfeinen Strukturen mit Dimensionen unter 150 nm ist es aber möglich, dass die Abformgenauigkeit aufgrund der Wärmedehnung und Wasseraufnahme des Stempelmateri als nicht ausreicht. Insbesondere bei hochfeinen Strukturen sind daher Stempel aus Glas, Kieselglas, Silicium oder Nickel bevorzugt, an denen die Beschichtungszusammensetzung gut haftet.

[0070] Die gute Haftung bei diesen Präge- bzw. Stempelmaterialien, die zur Aufnahme des Beschichtungsmaterials naturgemäß vorteilhaft ist, kann aber die Entfernung der Prägevorrichtung wie eines Stempels nach Härtung (Entformung) erschweren. Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass dieses Problem überwunden werden kann, wenn Fluor-haltige Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden. Diese ermöglichen auch bei den genannten Stempelmaterialien mit guter Haftung eine leichte Entformung. Der Einsatz von Fluor-haltigen Beschichtungszusammensetzungen ist daher insbesondere bei Stempeln aus Glas, Kieselglas, Silicium oder Nickel bevorzugt. Der Fluor-Anteil wird vorzugsweise über den organischen Bestandteil des organisch modifizierten anorganischen Kondensats eingeführt, wobei vorzugsweise Verbindungen mit fluorierten organischen Gruppen verwendet werden. Diese Verbindungen sind vorstehend ausführlich beschrieben.

[0071] Bei dem erfindungsgemäßen Transferverfahren wird die Prägevorrichtung zunächst in die Beschichtungszusammensetzung eingedrückt. Die Beschichtungszusammensetzung kann dabei in jeder geeigneten Form bereitgestellt

werden. Zweckmäßigerweise wird sie zur Bereitstellung zunächst auf ein gesondertes Substrat aufgetragen, das hier zur Unterscheidung von dem Substrat, auf das die Mikrostruktur aufgebracht wird, als zweites Substrat bezeichnet wird. Für das zweite Substrat kommen die gleichen Substrate in Betracht, die zur Aufbringung der Mikrostruktur vorgesehen sind, und sie können in gleicher Weise vorbehandelt oder beschichtet werden. Bezüglich der geeigneten Substrate wird daher auf die Erläuterungen zu den Substraten zur Aufnahme der Mikrostruktur verwiesen. Das zweite Substrat kann vom Substrat für die Mikrostruktur verschieden sein, vorzugsweise haben die beiden Substrate aber den gleichen Aufbau.

[0072] Die Beschichtungszusammensetzung kann auf jede übliche Weise auf das zweite Substrat aufgetragen werden. Hierbei können alle gängigen nasschemischen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Beispiele sind Schleuderbeschichten, (Elektro)tauchbeschichten, Rakeln, Sprühen, Spritzen, Gießen, Streichen, Fluten, Messergießen, Slot-Coating, Meniskus-Coating, Curtain-Coating und Walzenauftrag. Bevorzugt sind Schleuderbeschichten, Sprühbeschichten oder Walzenauftrag. Die Menge der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung wird so gewählt, dass die gewünschte Schichtdicke vor Eindrücken der Prägevorrichtung erzielt wird.

[0073] Zweckmäßigerweise wird so gearbeitet, dass bei Vorliegen einer für den Eindruck der Prägevorrichtung geeigneten Beschichtungszusammensetzung Schichtdicken im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bevorzugt 0,2 bis 2 µm, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 µm erhalten werden.

[0074] Nach Auftrag auf das zweite Substrat wird die Beschichtungszusammensetzung gegebenenfalls konditioniert bzw. vorbehandelt, um einen für den Eindruck der Prägevorrichtung zweckmäßigen Zustand zu erreichen. Die Vorbehandlung dient insbesondere zum Entfernen von Lösungsmittel bzw. zur Erhöhung der Viskosität. Dies kann z. B. durch Erwärmen und/oder einfaches Ablüften zum Abdampfen des Lösungsmittels erfolgen. In der Regel ist eine im wesentlichen vollständige Entfernung des Lösungsmittels zweckmäßig. Dabei ist darauf zu achten, dass noch keine Härtung der Beschichtungszusammensetzung stattfindet. Selbstverständlich wird die Beschichtungszusammensetzung geeigneterweise z. B. durch die zugegebene Menge an Lösungsmittel so eingestellt, dass nach Auftrag auf das Substrat keine längere Vorbehandlung erforderlich ist. In der Regel genügt nach Auftrag ein kurzes Stehenlassen bei Raumtemperatur zum Ablüften.

[0075] Die geeignete Viskosität hängt u. a. von der Geometrie der herzustellenden Mikrostruktur und damit der Prägevorrichtung ab und kann von dem Fachmann ohne weiteres durch routinemäßige Versuche ermittelt werden. Die Beschichtungszusammensetzung weist aber im allgemeinen vor Eindruck der Prägevorrichtung eine Viskosität von 80 mPas bis 2 Pas, bevorzugt 100 mPas bis 1 Pas und besonders bevorzugt von 200 mPas bis 600 mPas auf. Geeigneterweise liegt die Beschichtungszusammensetzung vor dem Eindruck der Prägevorrichtung als Sol oder Gel, im allgemeinen als Sol vor, d. h. sie ist noch nicht gehärtet.

[0076] In die Beschichtungszusammensetzung wird dann die Prägevorrichtung eingedrückt. Der dabei angewendete Druck und die Dauer des Eindrückens werden so gewählt, dass die Beschichtungszusammensetzung in die Vertiefungen der Prägevorrichtung gelangt und möglichst vollständig ausfüllt. Die Bedingungen hängen von der gewählten Beschichtungszusammensetzung und der Geometrie der Mikrostruktur ab und können vom Fachmann ohne weiteres festgestellt werden. Typischerweise wird die Prägevorrichtung z. B. mit einem Druck von 1 N/cm<sup>2</sup> bis 30 N/cm<sup>2</sup>, z. B.



etwa 10 N/cm<sup>2</sup>, in die noch nicht ausgehärtete Beschichtungszusammensetzung gedrückt. Die Prägevorrichtung wird z. B. 5 bis 300 s und insbesondere 10 bis 60 s in die Beschichtungszusammensetzung gedrückt. Dieser Zeitraum wird als Immersionszeit bezeichnet. Nach dieser Immersionszeit werden Beschichtungsfilm und Prägevorrichtung wieder voneinander getrennt. Nach dem Herausziehen der Prägevorrichtung verbleibt Beschichtungszusammensetzung in den Vertiefungen der Prägevorrichtung.

[0077] Bei der Übertragung der Beschichtungszusammensetzung in den Vertiefungen der Prägevorrichtung auf das mit der Mikrostruktur zu versiehende Substrat beträgt der Zeitraum zwischen dem Entfernen der Prägevorrichtung aus der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung und dem Aufsetzen auf das Zielsubstrat in der Regel etwa 10 bis 300 s, vorzugsweise etwa 30 s. Die Benetzung der Prägevorrichtung ist sehr gut, so dass sich die Beschichtungszusammensetzung im Transferstempel oder der Transferwalze nicht zu Tropfen zusammenzieht.

[0078] Nachdem die Prägevorrichtung auf das Zielsubstrat aufgesetzt worden ist, wird die Prägevorrichtung auf das Substrat gepreßt. Der dabei angewendete Druck und die Dauer des Aufpressens werden so gewählt, dass eine zweckmäßige Ablagerung der Beschichtungszusammensetzung auf dem Substrat erfolgt. Die Bedingungen hängen von der gewählten Beschichtungszusammensetzung und der Geometrie der Mikrostruktur ab und können vom Fachmann ohne weiteres festgelegt werden. Typischerweise wird die Prägevorrichtung z. B. mit einer Last von etwa 1 bis 10 N/cm<sup>2</sup> (10 bis 100 kPa) für eine Dauer von z. B. etwa 10 bis 300 s, bevorzugt 20 bis 50 s und insbesondere 30 bis 40 s auf das Substrat gedrückt.

[0079] Die unter der Prägevorrichtung, wie z. B. einem Transferstempel, befindliche Mikrostruktur aus der Beschichtungszusammensetzung wird gehärtet, während die Prägevorrichtung noch aufgesetzt bleibt. Unter Härtung werden dabei die in der Beschichtungstechnik üblichen Härtungsverfahren verstanden, die dazu führen, dass im wesentlichen keine (dauerhafte) Verformung der gehärteten Schicht mehr möglich ist. Hierbei finden in Abhängigkeit von der Art der Beschichtungszusammensetzung z. B. Vernetzungs-, Kondensations- oder auch Trocknungsreaktionen statt. Bevorzugt erfolgt eine Härtung über Vernetzungsreaktionen über die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen, die sich in der Beschichtungszusammensetzung befinden.

[0080] Zur Härtung kann eine thermische und/oder eine photochemische Behandlung erfolgen. Beispiele für einsetzbare Strahlungsarten sind IR-Strahlung, UV-Strahlung, und/oder Laserstrahlung. Naturgemäß hängt die Behandlung von der gewählten Beschichtungszusammensetzung ab. Eine photochemische Härtungsbehandlung ist bevorzugt, wobei eine Härtung mittels UV-Strahlung besonders geeignet ist. Bei einer photochemischen Strahlungshärtung sind insbesondere für die betreffende Strahlung transparente Prägevorrichtungen zu verwenden. Die Dauer der Bestrahlung kann z. B. 5 bis 20 min betragen, etwa bei UV-Bestrahlung. Die Härtung durch Wärmebehandlung kann z. B. bei Temperaturen von 80 bis 150°C über einen Zeitraum von z. B. 1 bis 10 min erfolgen. Auch eine kombinierte Wärme- und Strahlungshärtung ist möglich.

[0081] Nach der Härtung erfolgt die Entformung durch Entfernen der Prägevorrichtung. Gegebenenfalls kann noch eine Nachbehandlung zur Vervollständigung der Aushärtung erfolgen. Gegebenenfalls kann die gehärtete Schicht auch durch thermische Nachbehandlung verglast werden, bei der organische Komponenten unter Zurücklassung einer rein anorganischen Matrix ausgebrannt werden.

[0082] Beim Eindiffundieren der Beschichtungszusammensetzung in die Vertiefungen der Prägevorrichtung während des Eindrucks der Prägevorrichtung in die Beschichtungszusammensetzung und beim Aufdrücken der Prägevorrichtung auf das Zielsubstrat und der anschließenden Entformung spielen neben den in den Vertiefungen auftretenden Kapillarkräften auch relativ komplexe Wechselwirkungen zwischen der Beschichtungszusammensetzung und dem Material der Prägevorrichtung, dem zweiten Substrat, auf das die Beschichtungszusammensetzung aufgetragen ist, und dem Substrat, auf das die Mikrostruktur abgeschieden wird, eine Rolle. Dies sei an einer speziellen bevorzugten Ausführungsform erläutert, bei der ein Glas- oder Kieselglasstempel, eine Fluor-haltige Beschichtungszusammensetzung, für deren Herstellung ein gewisser Anteil an hydrolysierbaren Silanen mit nicht hydrolysierbaren fluorierten Gruppen verwendet wurde, und Substrate mit einer haftvermittelnden Schicht aus einem organischen Polymer für beide Substrate eingesetzt werden.

[0083] Nach Schichtauftrag auf das mit der (gehärteten) Polymerschicht versehene Substrat und Ablüften des Lösungsmittels sind die fluorierten Silananteile des organisch modifizierten Kondensats oder der Vorstufe an der Oberfläche der Beschichtungszusammensetzung angereichert, in die der Transferstempel eingedrückt wird. Die fluorierten Seitenketten der Silanmoleküle werden von der hydrophilen Oberfläche des Stempels (z. B. Kieselglas) prinzipiell "abgestoßen", von der Oberfläche der Polymerschicht auf dem Substrat aber nicht sonderlich stark "angezogen" und diffundieren im Konzentrationsgradienten. Der Transferstempel wird nach einer Immersionszeit von z. B. ca. 15 s aus dem überschüssigen Solfilm der Beschichtungszusammensetzung herausgezogen. Dabei ist die Haftung zum (Kiesel)glas hinreichend groß, was durch die partielle Entfernung der Silanmoleküle mit fluorierten Gruppen von der Kieselglasoberfläche und die Kapillarkräfte im Transferstempel beeinflusst wird. Bei Unterschreitung der Immersionszeit ist die Übertragung unvollständig. Die Übertragung der Struktur auf das Zielsubstrat mit einer Beschichtung aus organischem Polymer (z. B. bei einem Si-Wafersubstrat) erfolgt durch die Luft innerhalb von 30 s. Dabei reichern sich die fluorierten Seitenketten der Silananteile an der Grenzfläche zur Luft an, so daß die Benetzung des Stempels sehr gut ist, d. h. das Sol zieht sich im Transferstempel nicht zu Tropfen zusammen. Nachdem der Transferstempel auf das Zielsubstrat aufgesetzt hat, wird der Stempel z. B. mit einer Last im Bereich von ca. 1 bis 10 N/cm<sup>2</sup> über eine Dauer von 30–40 s auf das Zielsubstrat aufgedrückt. Dabei diffundieren die fluorierten Seitenketten der Silananteile wieder in Richtung der (Kiesel)glasoberfläche. Auf diese Weise wird erreicht, dass nach einer UV-Härtung die Haftung zum mit organischem Polymer beschichteten Zielsubstrat hinreichend gut und zum (Kiesel)glas-Transferstempel hinreichend schlecht ist. Verwendet man bei diesem Stempel keine Fluor-haltige Beschichtungszusammensetzung, wird auf dem Zielsubstrat keine Struktur abgeschieden, da sie im (Kiesel)glasstempel verbleibt.

[0084] Die fertige Mikrostruktur auf dem Substrat weist zweckmäßigerweise Schichtdicken der übertragenen Beschichtungszusammensetzung an den erhabenen Stellen von z. B. 50 bis 1000 nm und vorzugsweise 150 bis 500 nm auf. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Restschichtdicken, also die Schichtdicken von übertragener Beschichtungszusammensetzung auf den nicht erhabenen Stellen, von unter 100 nm, insbesondere unter 50 nm und sogar unter 30 nm zu erhalten. Die Mikrostruktur weist Dimensionen im unteren µm- und/oder im unteren nm-Bereich auf. Selbstverständlich können neben den Strukturen im µm-

und/oder nm-Bereich auch größere Strukturen vorhanden sein. Es können z. B. zusätzlich Überstrukturen integriert sein, die z. B. besondere Informationen speichern können. Beispiele für Funktionen der Strukturen sind Licht-lenkende oder holographische Strukturen und optische Datenspeicher. Die Mikrostruktur weisen im allgemeinen Strukturen mit Dimensionen unter 200 µm, bevorzugt unter 100 µm, besonders bevorzugt unter 10 µm auf. Es können vorzugsweise noch kleinere Dimensionen von nicht mehr als 1 µm, insbesondere nicht mehr als 500 nm und sogar nicht mehr als 200 nm erhalten werden.

[0085] Die Mikromuster können ätzbeständig hergestellt werden, so dass darunterliegende Schichten geschützt sind. Die Mikromuster lassen sich, wenn gewünscht, mit herkömmlichen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetramethylammoniumhydroxid, wieder vom Substrat entfernen.

[0086] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen mit einer Mikrostruktur versehenen Substrate können vorteilhaft für die Herstellung von optischen oder optoelektronischen Elementen, z. B. planare Lichtwellenleiter, oder mikromechanischen Strukturen eingesetzt werden. Beispiele für Anwendungsgebiete sind optische Komponenten, wie Mikrolinsen und Mikrolinsen-Arrays, Fresnel-Linsen, Mikrofresnel-Linsen und -Arrays, Lichtlenksysteme, optische Wellenleiter und Wellenleiterkomponenten, optische Gitter, Beugungsgitter, Hologramme, Datenspeicher, digitale, optisch lesbare Speicher, Antireflexstrukturen (Mottenaugen), Lichtfallen für photovoltaische Anwendungen, Labelling, mikrorauhe Antiglare-Schichten, Mikroreaktoren, Mikrotiterplatten, Reliefstrukturen auf aero- und hydrodynamischen Oberflächen sowie Oberflächen mit spezieller Haptik, transparente, elektrisch leitfähige Reliefstrukturen, optische Reliefs auf PC- oder PMMA-Platten, Sicherheitskennzeichen und stochastische Mikrostrukturen mit fraktalen Substrukturen (Lotusblattstrukturen).

[0087] Besonders bevorzugte Anwendungsgebiete sind planare Lichtwellenleiter, photonische Kristalle, dicke Reliefhologramme, Beugungsgitter für DUV-Anwendungen (DUV = tiefes Ultraviolett), Sensoren, Mikrotiterplatten und Mikroreaktoren. Tiefes Ultraviolett ist eine sehr kurzwellige, energiereiche Strahlung, so dass bei DUV-Anwendungen eine sehr hohe Abbildungsschärfe möglich ist.

#### Beispiel

##### 1) Herstellung der Beschichtungszusammensetzung

[0088] 236,1 g Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (GPTS) (1 mol) wurden mit 27 g Wasser (1,5 mol) Wasser 24 h unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wurde gebildetes Methanol am Rotationsverdampfer bei 70°C abgezogen. Zum dem hergestellten GPTS-Kondensat wurden unter Rühren 345 g Tetrahexylammoniumhydroxidmodifiziertes Kieselsol (SiO<sub>2</sub> Kolloid, Durchmesser ca. 10 nm, ca. 30 gew.-%ige in Isopropanol, modifiziert mit 2,4 mg Tetrahexylammoniumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ige Lösung in Wasser) pro g Kieselsol) gegeben. Anschließend wird Isopropanol am Rotationsverdampfer entfernt. Zum lösungsmittelfreien Sol wurden 1 Gew.-%, bezogen auf das Sol, eines kationischen Photostarters (UVI 6974, Union Carbide) sowie 22,3 g Bisphenol-A-diglycidether (0,0714 mol) gegeben. Anschließend wurden 0,3 Gew.-% 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) und 0,024 Gew.-% Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde 1 h bei 25°C gerührt. Das Sol wurde mit 9,471 kg Isopropoxyethanol verdünnt. Man erhält eine Beschichtungszusammensetzung als Sol mit einer Viskosität von 10 mPa s.

##### 2) Herstellung eines Novolak-Harzes für die Beschichtung der Substrate

[0089] 120 g m-Kresol, 60 g p-Kresol und 106,8 g 37 gew.-%iges Formalin wurden zusammen mit 4 g Oxalsäuredihydrat 6 h bei 100°C erwärmt. Zur destillativen Entfernung von Wasser, nicht umgesetztem Kresol, Formaldehyd und Oxalsäure wurde bei einem Druck von 50 mbar auf 200°C erwärmt. Man erhält 172 g Novolakharz als Feststoff.

##### 3) Beschichtung von Substrat für Mikrostruktur und zweitem Substrat

[0090] Beide Substrate waren mit Hexamethyldisilazan vorbehandelte Siliciumwafer von 4 Zoll, die mit 17 g des oben hergestellten Novolaks in 82,3 g PGMEA beschichtet wurden. Die Beschichtung erfolgte auf übliche Weise, wobei die aufgetragene Beschichtung für 90 s bei 110°C und dann 90 s bei 235°C wärmebehandelt wurde. Die resultierende Schichtdicke der haftvermittelnden Schicht betrug etwa 500 nm.

##### 4) Herstellung des mit Mikrostruktur versehenen Substrats

[0091] Auf die haftvermittelnde Schicht des zweiten Substrats wurde das Beschichtungssol durch Schleuderbeschichtung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (zwischen 300 U/min und 2.000 U/min) und unterschiedlichen Rotationszeiten (zwischen 20 s und 30 s) aufgebracht. Nach einer Wartezeit von ca. 30 s bis 1 min bei etwa 25°C zur Trocknung der Beschichtungszusammensetzung (Schichtdicke ca. 500 nm) wurde ein mikrostrukturierter Kieselglasstempel (4 × 4 cm, Strukturtiefe 200 nm) mit einer Kraft von ca. 40 N in den noch nicht ausgehärteten Film eingepreßt. Nach einer weiteren Wartezeit von ca. 15 s wurden Film und Stempel wieder voneinander getrennt. Der nun benutzte Stempel wurde etwa 30 s an Luft gehalten und anschließend auf das Zielsubstrat, das ebenfalls eine Novolak-Beschichtung aufwies, mit einer Kraft von ca. 50 N aufgedrückt, wobei der übertragene Film mit Hilfe einer UV-Lampe gehärtet wurde. Nach einer Belichtungszeit von ca. 5 min wurde der Transferstempel entfernt, wobei die gehärtete Mikrostruktur auf dem Zielsubstrat zurückblieb.

[0092] Als Stempelvorrichtung wurde eine rechnergesteuerte Prüfmaschine (Modell Zwick 1446), die definierte Druckanwendungen ermöglicht, verwendet. Die Kraftübertragung erfolgt über eine Welle, an der der Stempel über ein Gelenk befestigt ist. Dies ermöglicht eine exakte Ausrichtung der Mikrostruktur auf dem Substrat. Zur Bestrahlung diente ein Metallhalogenidstrahler (UV-A-Strahlung 325 bis 380 nm).

##### 5) Bewertung der Mikrostruktur

[0093] Im Anschluß wurden diese Strukturen mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HREM) untersucht. Anhand der erhaltenen HREM-Aufnahme war ersichtlich, dass Strukturen mit einer Geometrie von 150 nm × 150 nm mit hoher Kantensteilheit wiedergegeben werden können. Die Restschichtdicke betrug weniger als 30 nm. Die dabei erhaltene Kantensteilheit der Strukturen liegt zwischen 45° und 90° und wird durch die Geometrie des verwendeten Masterstempels bestimmt.

[0094] Für eine Anwendung in der Mikrooptik kann es wichtig sein, dass die Mikrostruktur ätzbeständig ist, um darunterliegende Schichten zu schützen. Die Mikrostruktur-Beschichtung lässt sich bei Bedarf leicht ablösen, z. B. mit Tetramethylammoniumhydroxid.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit einer Mikrostruktur versehenen Substrats über ein Transferv Verfahren, bei dem man eine Prägevorrückung in eine Beschichtungszusammensetzung eindrückt, die Prägevorrückung aus der Beschichtungszusammensetzung entfernt, wobei Beschichtungszusammensetzung in den vertieften Stellen der Prägevorrückung verbleibt, die Prägevorrückung auf das Substrat aufdrückt, die mit der Prägevorrückung auf das Substrat übertragene Beschichtungszusammensetzung härtet und die Prägevorrückung entfernt, wobei die Beschichtungszusammensetzung ein organisch modifiziertes anorganisches Polykondensat oder dessen Vorstufen und nanoskalige anorganische Feststoffteilchen umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Prägevorrückung ein Stempel verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Stempel aus Glas, Kieselglas, Silicium oder Nickel verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungszusammensetzung photochemisch gehärtet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organisch modifizierte anorganische Polykondensat oder dessen Vorstufe ein Polyorganosiloxan oder dessen Vorstufe umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen oberflächenmodifiziert sind.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das organisch modifizierte anorganische Polykondensat oder dessen Vorstufe und/oder die oberflächenmodifizierten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen organische Reste mit funktionellen Gruppen enthalten, über die eine Vernetzung möglich ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das organisch modifizierte anorganische Polykondensat oder dessen Vorstufe mit Fluor substituierte organische Reste enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtungszusammensetzung, in die die Prägevorrückung eingedrückt werden soll, auf ein zweites Substrat aufgetragen worden ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Prägevorrückung 5 s bis 300 s lang in die Beschichtungszusammensetzung eingedrückt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Prägevorrückung nach der Entnahme aus der Beschichtungszusammensetzung innerhalb von 300 s auf das Substrat aufgedrückt wird.
13. Mit einer Mikrostruktur versehenes Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche herstellbar ist.
14. Mit einer Mikrostruktur versehenes Substrat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur Strukturen mit Dimensionen unter  $10\text{ }\mu\text{m}$  aufweist.

15. Mit einer Mikrostruktur versehenes Substrat nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrostruktur Restschichtdicken von unter  $100\text{ nm}$  aufweist.
16. Verwendung eines Substrats mit einer Mikrostruktur nach einem der Ansprüche 13 bis 15 für optische und/oder mikromechanische Anwendungen.
17. Verwendung eines Substrats mit einer Mikrostruktur nach einem der Ansprüche 13 bis 15 für planare Lichtwellenleiter, photonische Kristalle, dicke Reliefhologramme, Beugungsgitter für DUV-Anwendungen, Sensoren, Mikrotiterplatten oder Mikroreaktoren.

- Leerseite -